

03 CO
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

MURAKAMI

Application No.: 09/775,497

Filed: February 5, 2001



Group Art Unit:

Examiner:

Attorney Dkt. No.: 101136-00029



Priority
Doc
#AUG 1901
10-16-01

For: GRAPHITE NANOFIBERS, ELECTRON-EMITTING SOURCE AND
METHOD FOR PREPARING THE SAME, DISPLAY ELEMENT EQUIPPED
WITH THE ELECTRON

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

March 12, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 028001/2000 filed February 4, 2000 in Japan
Japanese Patent Application No. 028003/2000, filed February 4, 2000 in Japan
Japanese Patent Application No. 004550/2001, filed January 12, 2001 in Japan

In support of this claim, certified copies of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document(s).

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

George E. Oram, Jr.
Registration No. 27,931

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 600
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: February 4, 2000.

Application Number: Patent Application No. 028001/2000

Applicant(s): Nihon Shinku Gijutu Kabushiki Kaisha

January 19, 2001

Sealed by
Commissioner,
Patent Office Kohzou OIKAWA

Patent Application Certificate No. Hei 2000-3113515

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: February 4, 2000.

Application Number: Patent Application No. 028003/2000

Applicant(s): Nihon Shinku Gijutu Kabushiki Kaisha

January 19, 2001

Sealed by
Commissioner,
Patent Office Kohzou OIKAWA

Patent Application Certificate No. Hei 2000-3113518

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-028003

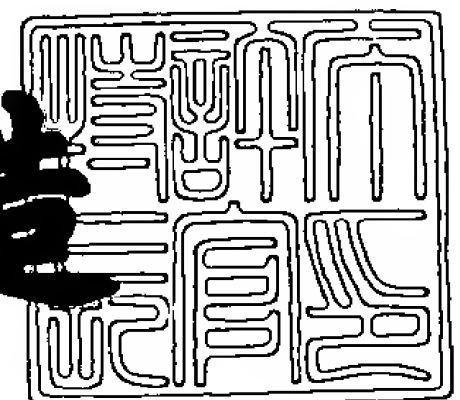
出 願 人
Applicant (s):

日本真空技術株式会社

2001年 1月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3113518

【書類名】 特許願

【整理番号】 990594

【提出日】 平成12年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 村上 裕彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 平川 正明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式
会社 半導体技術研究所内

【氏名】 田中 千晶

【特許出願人】

【識別番号】 000231464

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060025

【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0 3

【弁理士】

【氏名又は名称】 北村 欣一

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池負極用炭素質材料及びリチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が 1 0 n m ~ 6 0 0 n m であるグラファイトナノファイバーからなることを特徴とする電池負極用炭素質材料。

【請求項 2】 リチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極、炭素質材料を負極活物質とする負極、及び有機溶媒系の電解液を有するリチウムイオン二次電池において、該炭素質材料が請求項 1 記載のグラファイトナノファイバーからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池負極用炭素質材料及びこれを負極活物質として用いたりチウムイオン二次電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されており、そのため、高性能リチウムイオン二次電池が開発されている。例えば、負極に炭素質材料である単層壁面を有するカーボンナノチューブ等を利用することにより、サイクル寿命性能に優れ、かつ、放電容量の大きなリチウムイオン二次電池が提案されている。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものである。すなわち、炭素を負極として非水電解液中で充電を行うとリチウムを含む正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドーピングされ、そしてこのリチウムのドーピングされた炭素はリチウム電極として作用し、放電に伴ってリチウムは炭素層間から脱ドーピングされ正極中に戻るのである。この時の炭素質材料の単位重量当たりの充電量 (m A h / g) はリチウムのド

ープ量によって決まるので、高い充電量を得るためには、負極ではリチウムのドーピング量をできる限り大きくすることが必要となる。

【 0 0 0 3 】

上記した単層壁面を持つカーボンナノチューブは、炭素 6 員環を主構造としたらせん構造で形成された円筒形状をもち、極めて微細な、同心円状に円筒が配置された多重構造の黒鉛繊維である。このカーボンナノチューブは、その末端のいずれかが開放しているものであり、通常、アーク放電法、レーザー蒸発法、プラズマ CVD 法等により作製される。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

上記したカーボンナノチューブを負極材として利用したリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンがカーボンナノチューブ（グラフェンシート）中に侵入するには、このナノチューブの欠陥部分、又は開放端が必要になるのであるが、従来のカーボンナノチューブでは必ずしも十分ではない。すなわち、リチウムイオンがカーボンナノチューブ中に十分な量で侵入することがなく、リチウムのドーピング量が大きくなり、十分に満足し得る長いサイクル寿命、高速充電が得られなかった。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消するものであり、リチウムドーピング量の大きな電池負極用炭素質材料、及びこの炭素質材料を負極の活物質として用いた、サイクル寿命が十分長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きなりチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来よりもサイクル寿命が長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きいリチウムイオン二次電池を得るべく、負極の活物質として利用できる炭素質材料についての研究・開発を鋭意進めてきたが、熱 CVD 法により炭素含有ガスと水素ガスとを用いて結晶を成長せしめる過程で得られた、従来報告されていない構造を有するグラファイトナノファイバーに、リチウムイオン

二次電池用負極の活物質としての優れた性能があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明の電池負極用炭素質材料は、先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が10nm～600nmであるグラファイトナノファイバーからなり、この材料はリチウムドープ量が多い。直径が10nm未満であるものは、今のところ合成できておらず、また、600nmを超えるものは高容量の性能がでなかった。このようなグラファイトナノファイバーは、従来のカーボンナノチューブとほぼ同程度の微細構造を有するので、大きな比表面積を有する活性炭としての性質を有すると共に、リチウムイオンがグラファイトナノファイバー中に自由に出入り可能な複数の開放面を有するので、グラファイトの理論容量(372mAh/g)を超える大きな充放電容量を有する優れた負極活物質になる。

【0008】

本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極、炭素質材料を負極活物質とする負極、及び有機溶媒系の電解液を有するリチウムイオン二次電池において、該炭素質材料が、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなるものである。このような炭素質材料を利用することにより、サイクル寿命が長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きいリチウムイオン二次電池が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の電池負極用炭素質材料及びリチウムイオン二次電池は、特定のグラファイトナノファイバーにリチウムイオンが自由に出入り可能であるということに基づいて開発されたものである。

【0010】

本発明で用いる炭素質材料であるグラファイトナノファイバーは、上記したよ

うに、截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が多数積層された円柱状構造を有し、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている構造を有するものであり、熱CVD法により調製される。例えば、電気炉を備えた熱CVD装置内に、Ni、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなる金属基板を設置し、装置内を真空にした後、装置内に一酸化炭素、二酸化炭素等のような炭素含有ガス及び水素ガスを導入し、通常1気圧で、一般に1500℃以下の温度で、好ましくは400℃～1000℃の温度で、該基板上にグラファイトナノファイバー結晶を成長させることにより作製することができる。基板金属にはグラファイトナノファイバーを形成するための触媒作用がある。成膜温度が400℃未満であると、グラファイトナノファイバーの成長速度が極端に遅く、また、1500℃を超えると、工業応用を考えた場合、熱エネルギーのコストがかかるという問題がある。

【0011】

該基板上に成長せしめたグラファイトナノファイバー成長層は、図1に模式的に示すように、金属基板1上に截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶2が所定の向きに、例えば截頭円錐の先端（頭部）の端縁が基板表面上に付着するような状態で、又は截頭円錐の底部の端縁が基板表面上に付着するような状態で、又は両方の付着態様が混ざった状態で成長したものであり、積層された円柱状構造を有している。このように積層されたグラファイトナノファイバーでは、その中心に貫通空隙3が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている。また、積層中に基板から生じた基板金属粒子4を一部内包した状態で結晶成長している。

【0012】

本発明の電池負極用活物質を構成するグラファイトナノファイバーは、上記のようにして得られたグラファイトナノファイバー成長層を基板から採取し、回収して使用することができる。この活物質を用いて負極（カーボン電極）を作製するには、まず、グラファイトナノファイバーとバインダー（例えば、電極の作製に際し通常用いられるポリフッ化ビニリデン等の樹脂）とを溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド等）中で混練し、負極ミックスを調製する。次いで、ニッケル

メッシュと共にペレットに成形し、負極を作製する。

【0013】

正極材料としては、十分な量のリチウムを含んでいればよく、特に制限はされないが、本発明では、リチウム遷移金属酸化物を使用した場合に特に良好な性能が得られる。遷移金属としては、例えばコバルト、ニッケルなどの少なくとも一種が好ましい。

【0014】

有機溶媒系の電解液としては、リチウムイオン二次電池において通常電解液として用いられているものであれば良く、特に制限はされない。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池については、図2に本発明の炭素質材料を負極活物質として用いて作製したリチウムイオン二次電池の例として、コイン型二次電池の断面図を示す。これは公知のコイン型電池の構造と同じであり、公知の方法に従って得られる。すなわち、この二次電池は、負極11を、上記グラファイトナノファイバーを混練した負極ミックス用いて円盤状に形成し、セパレータ12を介して、円盤状の正極13を重ねて、その上下をニッケル等からなる負極集電体14、正極集電体15でガスケット16を絶縁しつつ封止することにより作製される。

【0016】

【実施例】

次に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

（実施例1）

鉄基板を公知の熱CVD装置内に設置し、装置内を1Pa程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を650℃にし、この温度で30分間反応させたところ、基板上にグラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の一酸化炭素の濃度は、30vol%であった。熱CVD装置から基板を取り出して、得られた試料について、ラマン散乱スペクトルを測定したところ、結晶性グラ

ファイトに特徴的なスペクトルを示し、グラファイト物質が生成したことが確認された。また、この試料について、走査型電子顕微鏡（SEM）により観測したところ、多数のグラファイトナノファイバーが基板上にカーリングした状態で成長していることが分かった。このグラファイトナノファイバーを透過型電子顕微鏡により観測したところ、その一本一本の構造は、先端が切られたアイスクリームコーン形状、すなわち截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するものであって、その中心には貫通空隙が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、グラファイト面が基板から生じた基板金属粒子を一部内包した状態の円柱状構造になっていることが分かった。得られたグラファイトナノファイバーの直径は $10\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ の範囲内にあった。

【0017】

次いで、このようにして得られたグラファイトナノファイバーを採取し、このグラファイトナノファイバーとポリフッ化ビニリデン（バインダー）とをジメチルホルムアミド溶媒中で混練し、負極ミックスを調製した。次いで、ニッケルメッシュと共にペレットに成形し、カーボン電極（負極）を作製した。この負極について、通常の試験用電池を用いて、その充電容量及び放電容量を評価した。この試験用電池（コイン型電池）の構成は以下の通りである。

【0018】

対極：リチウム金属

セパレーター：ポリプロピレン多孔質膜

電解液：炭酸エチレンと炭酸ジメチルとの混合溶媒（容量比で 1 : 1）
に電解質として過塩素酸リチウムを 1 モル / 1 溶解して調製。

電池寸法：直径 20 mm × 厚さ 2.5 mm

上記試験用電池に対して、 $500\text{ }\mu\text{ A}$ （電流密度 0.26 mA/cm^2 ）の定電流で充放電を行った。充電終了及び放電終了は、電池電圧がそれぞれ 0 V 及び 1.5 V となった時点とした。得られたグラファイトナノファイバーの負極容量については、充電容量 980 mAh/g 、放電容量 930 mAh/g であった。この結果から、グラファイトの理論容量 371 mAh/g を遙かに上回る放電容

量が得られ、また、充放電効率（（放電容量／充電容量）× 1 0 0）も優れたものであった。

（実施例 2）

インコネル（Ni-Cr-Fe 合金）基板を、実施例 1 の場合と同じ熱 CVD 装置内に設置し、装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと二酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 6 5 0℃にし、この温度で 3 0 分間反応せしめたところ、基板上にグラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の二酸化炭素の濃度は、3 0 v o l % であった。熱 CVD 装置から基板を取り出して観測したところ、実施例 1 の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、また、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例 1 の場合と同様であることが分かった。

【 0 0 1 9 】

次いで、得られたグラファイトナノファイバーを採取し、実施例 1 の場合と同様にして負極を作製し、その充電容量及び放電容量を評価した。その結果、実施例 1 におけるグラファイトナノファイバーの場合と同程度の放電容量、充放電効率を得られた。

（実施例 3）

SUS 3 0 4 基板を、実施例 1 の場合と同じ熱 CVD 装置内に設置し、装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 6 5 0℃にし、6 0 分間反応させたところ、グラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の一酸化炭素の濃度は、3 0 v o l % であった。熱 CVD 装置から基板を取り出して観測したところ、実施例 1 の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例 1 の場合と同様であることが分かった。

【 0 0 2 0 】

次いで、得られたグラファイトナノファイバーを採取し、実施例 1 の場合と同様にして負極を作製し、その充電容量及び放電容量を評価した。その結果、実施

例 1 におけるグラファイトナノファイバーの場合と同程度の放電容量、充放電効率を得られた。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、特定の構造を有するグラファイトナノファイバーを利用することにより、リチウムに対するドーブ量が大きく、充放電効率の大きな電池負極用炭素質材料を提供することができ、また、この炭素質材料を負極活物質とする負極を用いることによりサイクル性能や、充電性能や、充放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いるグラファイトナノファイバーが基板上に成膜した状態を模式的に示す断面図。

【図 2】

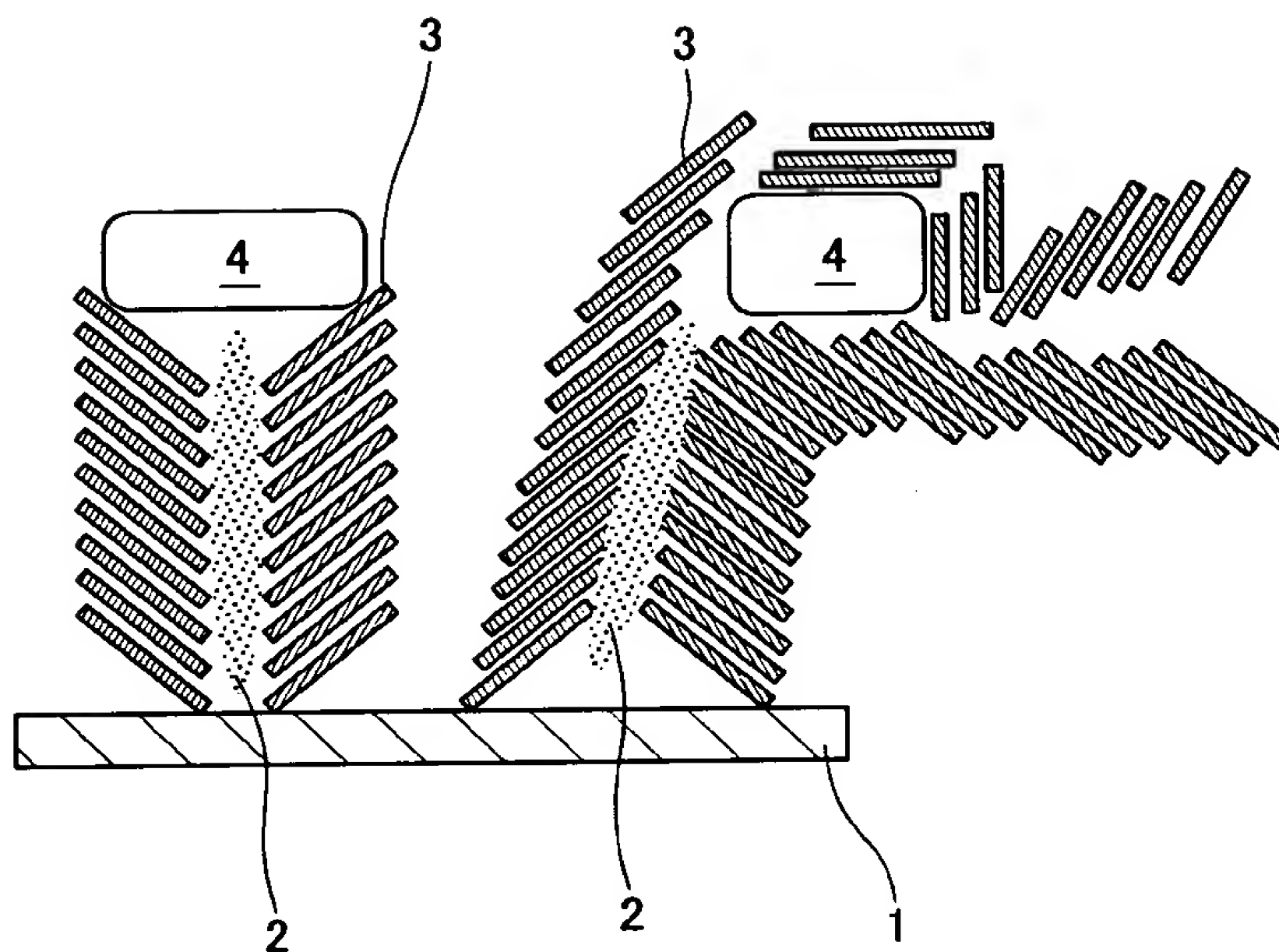
本発明のグラファイトナノファイバーを負極活物質として利用した負極を用いたリチウムイオン二次電池の側断面図。

【符号の説明】

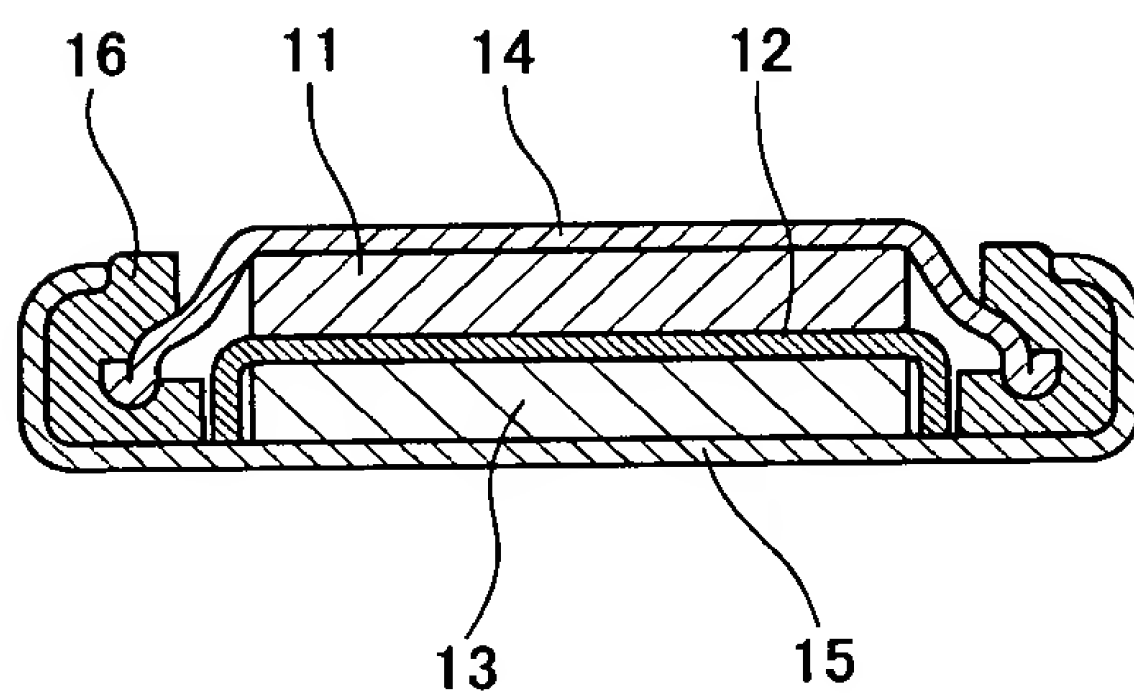
- | | |
|-----------|-----------------|
| 1 金属基板 | 2 グラファイトナノファイバー |
| 3 空隙 | 4 基板金属粒子 |
| 1 1 負極 | 1 2 セパレータ |
| 1 3 正極 | 1 4 負極集電体 |
| 1 5 正極集電体 | 1 6 ガスケット |

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムドーブ量の大きな電池負極用炭素質材料、及びこの炭素質材料を負極の活物質として用いたサイクル寿命が長く、高速充電が可能であり、かつ、充放電容量の大きなリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が10nm～600nmであるグラファイトナノファイバーからなる電池負極用炭素質材料。また、負極にこの炭素質材料を活物質として用いた構成とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 2 8 0 0 3
受付番号	5 0 0 0 0 1 2 7 8 8 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 2 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000231464
【住所又は居所】	神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地
【氏名又は名称】	日本真空技術株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100060025
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2 - 1 6 - 1 ニュー新橋ビル 7 0 3

【氏名又は名称】	北村 欣一
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100082315
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2 - 1 6 - 1 ニュー新橋ビル 7 0 3 北村特許事務所

【氏名又は名称】	田代 作男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100092381
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2 - 1 6 - 1 ニュー新橋ビル 7 0 3 北村特許事務所

【氏名又は名称】	町田 悦夫
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100106105
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号 ニュー新橋ビル 7 0 3 北村特許事務所

【氏名又は名称】	打揚 洋次
----------	-------

特2000-028003

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
氏 名 日本真空技術株式会社

【選任した代理人】

【識別番号】 100082315

【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 田代 作男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092381

【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 町田 悦夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100106105

【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 打揚 洋次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012449

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806324

【プルーフの要否】 要